

CLIPPEDIMAGE= JP402029401A

PAT-NO: JP402029401A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02029401 A

TITLE: MONOMER COMPOSITION

PUBN-DATE: January 31, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MATSUOKA, SHINGO

AMANO, MASAHIRO

KIDA, YASUJI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TOKUYAMA SODA CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP63178184

APPL-DATE: July 19, 1988

INT-CL (IPC): C08F012/32;C07D209/88 ;C07D263/58 ;C07D277/74

US-CL-CURRENT: 548/445

ABSTRACT:

PURPOSE: To make it possible to prepare a resin having excellent weatherability, transparency, hardness and dyeability and high refractive index by compounding a specified vinyl monomer and a specified radical-polymerizable monomer.

CONSTITUTION: This monomer compsn. comprises a vinyl monomer (A) of formula I [wherein R is formula II or III (wherein X is a halogen atom except F; Y is O or S; i and j are each 0-4); Z is a halogen atom except F; k is 0-4; n is an integer of 0 or larger], such as 2-(o-vinylphenylthio)benzothiazole, and

another monomer (B) which is copolymerizable with said vinyl monomer, has a refractive index of 1.560 or larger for its homopolymer and is radical-polymerizable, such as benzyl methacrylate. It is pref. that the proportion of component A is about 20-70wt.%. It is pref. in the polymn. of the compsn. that about 0.01-10 pts.wt. radical polymn. initiator, such as benzoyl peroxide, is added to 100 pts.wt. components A and B.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平2-29401

⑤ Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成2年(1990)1月31日
 C 08 F 12/32 M J Y 7445-4 J
 // C 07 D 209/88 7375-4 C
 263/58 7624-4 C
 277/74 7431-4 C
 審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 単量体組成物

⑮ 特 願 昭63-178184

⑯ 出 願 昭63(1988)7月19日

⑰ 発 明 者 松 岡 信 吾 山口県新南陽市千代田町12番1-405

⑱ 発 明 者 天 野 正 弘 山口県新南陽市千代田町12番1-208

⑲ 発 明 者 木 田 泰 次 山口県下松市末武下61-36

⑳ 出 願 人 徳山曹達株式会社 山口県徳山市御影町1番1号

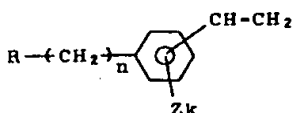
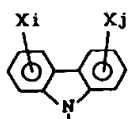
明 細 書

1. 発明の名称

単量体組成物

2. 特許請求の範囲

(1)(A) 下式一般式

但し、Rは、 $X_1-\text{C}_6\text{H}_3(\text{N})-\text{S}-$ 又は

(但し、Xはフッ素原子を除くハロゲン原子であり、Yは酸素原子又はイオウ原子であり、i及びjは夫々0~4の整数である。)であり、Zはフッ素原子を除くハロゲン原子であり、kは0~4の

[整数であり、nは0以上の整数である。]

で示されるビニル単量体

及び

(B) 上記のビニル単量体と共重合可能な他の単量体であって、単独重合体の屈折率が1.560以上であるラジカル重合可能な単量体

より主としてなる単量体組成物。

(2) 特許請求の範囲第(1)項記載の単量体組成物を重合させることを特徴とする高屈折率樹脂の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、高屈折率樹脂の製造に適した単量体組成物とそれを重合して高屈折率樹脂を製造する方法に関する。詳しくは、高屈折率、耐候性、透明性、硬度、染色性などに優れた高屈折率樹脂の製造に適した単量体組成物とその高屈折率樹脂の製造方法に関する。

[従来技術]

従来、無機ガラスに代る合成樹脂については種々研究されているが、欠点も多く、まだ十分に満足し得る性状のものは得られていない。例えば、メチルメタクリレートやジエチレングリコールビス(アリルカーボネート)を主成分とする単量体を重合した重合体は、光学用樹脂やレンズとして使用されているが、その屈折率は約1.50と低い。

この欠点を改良した高屈折率樹脂も種々提案されている。例えば、ポリカーボネート、ポリスルホン系の高屈折率樹脂が提案されている。これらの樹脂は、屈折率が約1.60と高いものの、光透過率が低く、光学的均質性に欠け、また着色するなどの問題がある。

このため、架橋性的高屈折率樹脂が種々提案されている。例えば、特開昭61-28901号公報などにフェニル基をハロゲン原子で置換したフェニルメタクリレートなどハロゲン原子を多数含んだ樹脂が提案されている。しかし、これらの樹脂は比重が大きくなり、耐

候性も劣る。また、特開昭60-197711号公報などにローナフチルメタクリレートを主成分とする高屈折率樹脂用組成物が提案されている。これから得られる樹脂は、高屈折率を有するものの、ナフチル基を有するため耐候性が劣っている。

〔発明が解決しようとする課題〕

以上のような先行技術の下で、光学的な用途に好適に使用し得る樹脂、即ち、高屈折率、良好な透明性、硬度、耐候性、重合の容易性などの諸性質のバランスのとれた樹脂が強く望まれている。

従って、本発明が解決しようとする課題は、屈折率が1.590以上で、透明性、硬度、耐候性、染色性等に優れた高屈折率樹脂を提供することである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有するビニル単量体を含んだ単量体組成物を重合

ともいう。

及び

(a) 上記のビニル単量体と共重合可能な他の単量体であつて、単独重合体の屈折率が1.560以上であるラジカル重合可能な単量体(以下、単量体(b)ともいう。)より主としてなる単量体組成物である。

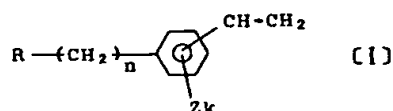
前記一般式〔I〕中、X及びZは、夫々塩素、臭素又はヨウ素の各ハロゲン原子である。得られる高屈折率樹脂の耐候性の観点からは、塩素原子又は臭素原子であることが好ましい。また、前記一般式〔I〕中、i、j及びkは、夫々0~4の整数から任意に選ぶことが可能である。i、j及びkを大きく選択するほど高屈折率の樹脂を得ることが可能であるが、i、j及びkが増大するに従って得られる樹脂は着色し、耐候性が低下するため、i+j+kを0~6の整数、特に0~4の整数とすることが好ましい。

前記一般式〔I〕中、nは0以上の整数であ

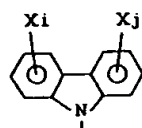
して得た重合体が、上記の諸性質を具備した優れたものであることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、

(A) 下記一般式〔I〕



但し、Rは、 $\text{X}_i-\text{C}_6\text{H}_3(\text{N}=\text{S}-\text{Y})_k$ 又は



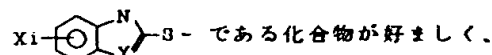
(但し、Xはフッ素原子を

除くハロゲン原子であり、Yは酸素原子又はイオウ原子であり、i及びjは夫々0~4の整数である。)であり、Zはフッ素原子を除くハロゲン原子であり、kは0~4の整数であり、nは0以上の整数である。

で表わされるビニル単量体(以下、単量体(a)

るが、得られる樹脂がより高屈折率であるためには α は0~5、特に0~2が好適である。

前記一般式〔I〕で示されるビニル単量体の中でも、得られる樹脂の屈折率及び染色の容易さ等の観点から、Rが



である化合物が好ましく、さらに、Yがイオウ原子である化合物がより好ましい。

本発明に於いて好適に使用される前記一般式〔I〕で示されるビニル単量体を具体的に例示すれば次の通りである。

2-(o-ビニルフエニルチオ)ベンゾチアゾール、2-(m-ビニルフエニルチオ)ベンゾチアゾール、2-(p-ビニルフエニルチオ)ベンゾチアゾール、2-(m-ビニルフエニルメチルチオ)ベンゾチアゾール、2-(p-ビニルフエニルメチルチオ)ベンゾチアゾール、2-(p-ビニルフエニルエチルチオ)ベンゾチアゾール、2-(p-ビ

ゾオキサゾール、2-(p-ビニルフエニルメチル)-4-ブロモベンゾオキサゾール、2-(p-ビニルフエニルメチル)-5,6-ジクロロベンゾオキサゾールなどのベンゾオキサゾール類；N-(o-ビニルフエニル)カルバゾール、N-(o-ビニルフエニルメチル)カルバゾール、N-(m-ビニルフエニルメチル)カルバゾール、N-(p-ビニルフエニルメチル)カルバゾール、N-(m-ビニルフエニルエチル)カルバゾール、N-(p-ビニルフエニルプロピル)カルバゾール、N-(m-ビニルフエニルブチル)カルバゾール、N-(p-ビニルフエニルペンチル)カルバゾール、N-(4'-ビニル-2'-ブロモフェニル)カルバゾール、N-(3'-ビニルフエニルメチル)-2-ブロモカルバゾール、N-(p-ブロモフェニル)-2-ブロモカルバゾール、N-(m-ビニルフエニル)-2,7-ジブロモカルバゾール、N-(p-ビニルフエニル)-2-クロロカル

ニルフエニルプロピルチオ)ベンゾチアゾール、2-(p-ビニルフエニルペンチルチオ)ベンゾチアゾール、2-(3'-ビニル-2'-ブロモフェニルメチルチオ)ベンゾチアゾール、2-(3'-ビニル-2',6'-ジブロモフェニルメチルチオ)ベンゾチアゾール、2-(4'-ビニルフエニルチオ)-5,6-ジブロモベンゾチアゾール、2-(4'-ビニル-2'-ブロモフェニルメチルチオ)-5-ブロモベンゾチアゾール、2-(4'-ビニル-2'-クロロフェニルチオ)ベンゾチアゾール、2-(4'-ビニル-2'-クロロフェニルメチルチオ)-5,6-ジクロロベンゾチアゾール、2-(3'-ビニルフエニルメチルチオ)7-ヨードチアゾールなどのベンゾチアゾール類；2-(o-ビニルフエニル)ベンゾオキサゾール、2-(p-ビニルフエニルメチル)ベンゾオキサゾール、2-(m-ビニルフエニルペンチル)ベンゾオキサゾール、2-(3'-ビニル-5'-ブロモフェニルメチル)ベン

ゾール、N-(4'-ビニル-2'-クロロフェニルメチル)-2-ブロモカルバゾール、N-(o-ビニルフエニルメチル)-2-ヨードカルバゾールなどのカルバゾール類が挙げられる。

また、本発明の単量体組成物の一方の成分は、前記一般式〔I〕で示されるビニル単量体と共重合可能な他の単量体であつて、単独重合体の屈折率が1.560以上であるラジカル重合可能な単量体である。このような単量体を例示すれば、メタクリル酸ベンジル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸プロモフェニル、ビスフェノールAジメタクリレート、2,2',6,6'-テトラブロモビスフェノールAジアクリレート、ビスフェノールSジメタクリレートなどのメタクリル酸エステル及びアクリル酸エステル類；スチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、ジブロモスチレン、トリブロモスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルナフタレンなどのスチレン類；ジアリル

フタレート、ジアリルイソフタレート、クロレンド酸ジアリルなどのアリル化合物類など及びこれらの混合物などである。

本発明に於いて、単量体(A)及び単量体(B)の組成割合は、それぞれの単量体の種類によって好適な割合があるために一概に限定できないが、総じて一般式〔I〕で表わされる単量体(A)が20～70重量%の範囲で好ましく用いられ、より好ましくは30～60重量%の範囲で使用される。

また、前記の単量体組成物を重合して成る高屈折率樹脂を玉摺り加工あるいは切削加工を必要とする用途に用いる場合には、前記単量体(B)はその一部又は全部が2官能性以上の架橋性の単量体であることが好ましい。

本発明の単量体組成物を用いて高屈折率樹脂を得る重合方法は、特に限定的でなく、公知の注型重合方法を採用できる。重合開始手段は、種々の過酸化物やアゾ化合物等のラジカル重合開始剤の使用、又は紫外線、 α 線、

ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート等のパーカーボネート；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物である。該ラジカル重合開始剤の使用量は、重合条件や開始剤の種類、前記の単量体組成物の組成によって異なり、一概に限定できないが、一般には、単量体組成物100重量部に対して0.01～10重量部、好ましくは0.01～5重量部の範囲で用いるのが好適である。

重合条件のうち、特に温度は得られる高屈折率樹脂の性状に影響を与える。この温度条件は、開始剤の種類と量や単量体組成物の種類によって影響を受けるので、一概に限定はできないが、一般的に比較的低温で重合を開始し、ゆっくりと温度をあげて行き、重合終了時に高温下に硬化させる所謂テーパー型の2段階重合を行うのが好適である。重合時間も温度と同様に各種の要因によって異なるので、予めこれらの条件に応じた最適な時間を決定するのが好適であるが、一般に2～40時間

β 線、 γ 線等の照射或いは兩者の併用によって行うことができる。代表的な重合方法を例示すると、エラストマーガasketまたはスベサーで保持されているモールド間に、ラジカル重合開始剤を含む前記の単量体組成物を注入し、空気炉中で硬化させた後、取出せばよい。

ラジカル重合開始剤としては、特に限定されず、公知のものが使用できるが、代表的なものを例示すると、ベンゾイルパーオキサイド、p-クロロベンゾイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド； α -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート、 α -ブチルパーオキシネオデカネート、クミルパーオキシネオデカネート、 α -ブチルパーオキシベンゾエート等のパーオキシエステル；ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、

で重合が完結するように条件を選ぶのが好ましい。

勿論、前記重合に際し、離型剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色防止剤、帯電防止剤、ケイ光染料、染料、顔料等の各種安定剤、添加剤は必要に応じて選択して使用することが出来る。

さらに、上記の方法で得られる高屈折率樹脂は、その用途に応じて以下のような処理を施すことも出来る。即ち、分散染料などの染料を用いる染色、シランカップリング剤やケイ素、ジルコニウム、アンチモン、アルミニウム等の酸化物のゾルを主成分とするハードコート剤や、有機高分子体を主成分とするハードコート剤によるハードコーティング処理や、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 等の金属酸化物の薄膜の蒸着や有機高分子体の薄膜の塗布等による反射防止処理、帯電防止処理等の加工及び2次処理を施すことも無論可能である。

〔効果〕

本発明により得られる高屈折率樹脂は、単量体(A)と単量体(B)との共重合により得られる共重合体である。この共重合体は、屈折率が1.590以上、さらには1.610以上とすることもでき、また、無色透明であり、表面硬度、染色性、耐候性等にも優れている。従って、本発明により得られる高屈折率樹脂は、有機ガラスとして有用であり、例えば、メガネレンズ、光学機器レンズ等の光学レンズ；プリズム；光ディスク基板；光ファイバー等の用途に好適に使用することができる。

〔実施例〕

以下、本発明を具体的に説明するために、実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、実施例において得られた高屈折率樹脂は、下記の試験法によって諸物性を測定した。

(1) 屈折率

アッペの屈折計を用いて20℃における

なものを×で評価した。

尚、以下の実施例で使用した単量体(A)及び単量体(B)は下記の記号で表わした。但し、〔〕内は単独重合体の屈折率である。

pVT : 2-(p-ビニルフエニルチオ)ベンゾチアゾール

mVMT : 2-(m-ビニルフエニルメチルチオ)ベンゾチアゾール

mVET : 2-(m-ビニルフエニルエチルチオ)ベンゾチアゾール

CLVMT : 2-(2'-クロロ-4'-ビニルフエニルメチルチオ)ベンゾチアゾール

pVMBRT : 2-(p-ビニルフエニルメチルチオ)-6-プロモ-ベンゾチアゾール

pVMO : 2-(p-ビニルフエニルメチルチオ)ベンゾオキサゾール

pVMBRO : 2-(p-ビニルフエニルメチルチオ)-6-プロモ-ベンゾオキサゾール

屈折率を測定した。接触液には、プロモナフタリンを使用した。

(2) 硬 度

ロックウエル硬度計を用い、厚さ2mmの試験片についてL-スケールでの値を測定した。

(3) 外 観

目視により判定した。

(4) 染色性

分散染料(服部セイコー製の製品名ビスタブラウン)を1Lの水に2g分散させ、90℃に加熱し、染色可能なものを○、染色できないものを×で評価した。

(5) 耐候性

スガ試験機製ロングライフキセノンフエードメーター(PAC-25AX-HC型)中に試料を設置し、100時間キセノン光を露光した後、試料の表面状態を目視で観察し、ポリスチレンに比べ表面状態のよいものを○、やや劣るものを△、極めて不良

BrVMO : 2-(p-ビニルフエニルメチルチオ)-6-プロモ-ベンゾオキサゾール

pVC : N-(p-ビニルフエニル)カルバゾール

mTMC : N-(m-ビニルフエニルメチル)カルバゾール

VMBRC : N-(m-ビニルフエニルメチル)-3-プロモ-カルバゾール

VMDBRC : N-(m-ビニルフエニルメチル)-4,6-ジプロモカルバゾール

St : スチレン[1.590]

CLSt : クロロステレン(o体, m体の混合物)[1.610]

DBSt : ジプロモステレン[1.652]

DVB : ジビニルベンゼン[1.615]

BzMA : ベンジルメタクリレート[1.568]

BDMA : 2,2',6,6'-テトラプロモビスフェノールAジメタクリレート[1.604]

実施例 1

第1表に示す単量体(A)50重量部と単量体(B)としてスチレン50重量部の混合物100重量部に対してラジカル重合開始剤として α -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート1重量部を添加しよく混合した。この混合液をガラス板とエチレン-酢酸ビニル共重合体とから成るガasketで構成された鋳型の中へ注入し、注塑重合を行った。重合は、空気炉を用い、30℃から90℃で18時間かけ、徐々に温度を上げて行き、90℃に2時間保持した。重合終了後、鋳型を空気炉から取出し、放冷後、重合体を鋳型のガラスからとりはずした。得られた重合体の諸物性を測定して第1表に示した。

第 1 表

No.	単量体組成()の値は重量部		屈折率 n_D^{20}	硬度 H _L	比重	外 観	染色性	耐水性
	単量体 (A)	単量体 (B)						
1	PVT (50)	St (50)	1.646	109	1.19	無色透明	○	○
2	mVMT (50)	“	1.645	108	1.14	“	○	○
3	mVBT (50)	“	1.642	100	1.09	“	○	○
4	C ₂ VMT (50)	“	1.645	109	1.18	“	○	○
5	PVMBT (50)	“	1.648	109	1.23	“	○	○
6	PVMO (50)	“	1.640	107	1.12	“	○	○
7	PVMBRO (50)	“	1.643	108	1.22	“	○	○
8	BrVMO (50)	“	1.643	109	1.22	“	○	○
9	PVC (50)	“	1.637	112	1.15	“	○	○
10	mVMC (50)	“	1.635	109	1.10	“	○	○
11	VMBrC (50)	“	1.638	110	1.19	“	○	○
12	VMDBrC (50)	“	1.640	120	1.28	“	○	○

実施例 2

第2表に示す単量体(A)及び単量体(B)から成る組成物を用いた以外、実施例1と全く同様に実施した。得られた高屈折率樹脂の物性を測定して、第2表に示した。

第 2 表

No.	単量体組成()の値は重量部		屈折率 n_D^{20}	硬度 H _L	比重	外 観	染色性	耐水性
	単量体 (A)	単量体 (B)						
1	mVMT (60)	St (40)	1.655	107	1.16	無色透明	○	○
2	“ (40)	“ (60)	1.634	108	1.12	“	○	○
3	“ (30)	“ (70)	1.623	110	1.10	“	○	○
4	“ (40)	C ₂ St (60)	1.646	109	1.23	“	○	○
5	“ (40)	DBSt (60)	1.671	110	1.64	“	○	○
6	“ (40)	DVB (60)	1.649	114	1.16	“	○	○
7	“ (60)	B ₂ MA (40)	1.647	107	1.16	“	○	○
8	PVMO (30)	C ₂ St (70)	1.634	111	1.22	“	○	○
9	“ (40)	B ₂ MA (60)	1.616	107	1.12	“	○	○
10	mVMC (60)	St (40)	1.645	107	1.11	“	○	○
11	“ (40)	St (60)	1.626	112	1.09	“	○	○
12	“ (50)	C ₂ St (50)	1.646	108	1.19	“	○	○
13	“ (50)	DVB (50)	1.648	111	1.13	“	○	○
14	“ (50)	B ₂ MA (50)	1.625	108	1.11	“	○	○

実施例 3

第3表に示す、3種の単量体混合物を用いた以外、全て実施例1と同様に実施した。得られた高屈折率樹脂の物性を第3表に示した。

表 3

No	単量体組成 () の値は重量部		屈折率 n_D^{20}	硬度 H _L	比重	外 観	染色性	耐水性
	単量体 (A)	単量体 (B)						
1	St (50)	St (40), DVB (10)	1.647	109	1.14	無色透明	○	○
2	St (50)	St (10), DVB (40)	1.655	112	1.16	‘	○	○
3	St (40)	St (30), DVB (30)	1.641	111	1.13	‘	○	○
4	St (30)	St (60), BDMA (10)	1.624	108	1.15	‘	○	○
5	St (30)	BzMA (40), BDMA (30)	1.618	108	1.28	‘	○	○
6	St (50)	St (40), DVB (10)	1.638	111	1.10	‘	○	○
7	St (40)	St (50), BDMA (10)	1.628	110	1.15	‘	○	○
8	St (30)	BzMA (40), BDMA (30)	1.613	110	1.24	‘	○	○